

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : 2 667 063  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)  
(21) N° d'enregistrement national : 90 11856  
(51) Int Cl<sup>5</sup> : C 07 C 49/813, 49/84, 323/22, 45/45

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 26.09.90.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 27.03.92 Bulletin 92/13.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : société dite : PLASTO (S.A.) — FR.

(72) Inventeur(s) : Bourgogne Jean-Pierre, Aspisi Christian, Ou Khan, Geneste Patric, Durand Robert et Mseddi Samir.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : S.A. Fedit-Loriot et autres Conseils n Propriété Industrielle.

(54) Procédé d'acylation d'hydrocarbures aromatiques.

(57) La présente invention concerne un procédé d'acylation selective en position para d'hydrocarbures aromatiques de la série du benzène par des acides carboxyliques aromatiques de la série du benzène, ladite réaction étant catalysée par une zéolithe de type HY ou HB dont le rapport Si/Al est supérieur à 10.

FR 2 667 063 - A1



**Procédé d'acylation d'hydrocarbures aromatiques**

La présente invention concerne un procédé d'acylation  
5 d'hydrocarbures aromatiques de la série du benzène par  
des acides carboxyliques aromatiques de la série du  
benzène.

On en connaît de FR-B-2592039 un procédé d'acylation  
10 d'hydrocarbures aromatiques par réaction avec des  
acides carboxyliques ayant au moins deux atomes de  
carbone ou leurs dérivés du type anhydride ou chlorure  
d'acide, cette réaction étant effectuée en présence  
d'un catalyseur zéolithique dans lequel l'ion alcalin  
15 sodium présent dans sa structure initiale a été  
remplacé dans une proportion d'au moins 50 % par l'ion  
 $Ce^{3+}$ . Plus précisément, il est indiqué que ladite  
invention s'applique, de façon avantageuse, aux acides  
carboxyliques aliphatiques contenant de 2 à 22 atomes  
20 de carbone et aux hydrocarbures aromatiques de la série  
du benzène, et dérivés. Le document FR-B-2592039  
enseigne encore que des catalyseurs zéolithiques de  
type HY de rapport  $Si/Al = 2,5$  ou  $Al^{3+}NaY$  de rapport  
 $Si/Al = 2,5$  ne conviennent pas pour effectuer cette  
25 réaction d'acylation, le pourcentage de conversion en  
produit acylé étant respectivement égal à 8 et nul. Le  
catalyseur préconisé selon FR-B-2592039 est une  
zéolithe de type  $Ce^{3+}NaY$  où le pourcentage de cérium en  
poids est d'au moins 6 % .

30

On vient à présent de trouver, à l'encontre de  
l'enseignement précité, que l'acylation sélective en  
position para d'hydrocarbures aromatiques de la série  
du benzène par des acides carboxyliques aromatiques de  
35 la série du benzène est catalysée dans d'excellentes

conditions par les zéolithes de type HY ou H $\beta$  dont le rapport Si/Al est supérieur à 10.

Plus précisément, la présente invention concerne un 5 procédé d'acylation sélective en position para d'hydrocarbures aromatiques de la série du benzène par des acides carboxyliques aromatiques de la série du benzène selon la réaction :

10



15

dans laquelle

R représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène 20 ou un groupe cyano et R' représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupe alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un groupe thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cette réaction étant conduite en présence de zéolithe de type HY ou H $\beta$  dont le rapport Si/Al est supérieur à 25, de préférence compris entre 10 et 25, à une température de l'ordre de 180°C à 250°C.

Par atome d'halogène on entend ici un atome de brome, un atome de fluor, un atome de chlore ou un atome 30 d'iode.

Par groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, on entend ici un groupe de formule C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, linéaire ou ramifié, où n représente un nombre entier de 1 à 4. Le groupe alkyle préféré est 35 le groupe méthyle.

Par groupe alkoxy en  $C_1-C_4$ , on entend ici un groupe de formule  $C_nH_{2n+1}O$ , linéaire ou ramifié, où n représente un nombre entier de 1 à 4. Le groupe alkoxy préféré est le groupe méthoxy.

5

Le catalyseur utilisé est une zéolithe de type Y ou de type  $\beta$  sous forme protonique. Pour accéder à la forme protonique, la zéolithe échangée dans une solution aqueuse de chlorure d'ammonium doit être calcinée. La 10 température de calcination est comprise entre 300 et 600°C, de préférence de l'ordre de 400 à 550°C.

Les zéolithes HY et H $\beta$  sont telles que le rapport Si/Al est supérieur à 10, de préférence compris entre 10 et 15 25. On utilisera avantageusement les zéolithes HY(15) et H $\beta$ (15) dont le rapport Si/Al est de l'ordre de 15 et les zéolithes HY(20) et H $\beta$ (20) dont le rapport Si/Al est de l'ordre de 20.

20 Le procédé selon l'invention consiste en une acylation sélective en position para d'hydrocarbures aromatiques de la série du benzène par des acides carboxyliques aromatiques de la série du benzène. Au cours de cette réaction il se forme néanmoins les isomères acylés en 25 position méta et ortho de l'hydrocarbure aromatique mais en quantité non prépondérante par rapport à l'isomère para.

Un avantage du procédé selon l'invention consiste donc 30 en la sélectivité de l'acylation de l'hydrocarbure aromatique en position para.

De façon avantageuse le procédé selon l'invention concerne la réaction d'acylation (I) où le substituant R de l'acide carboxylique aromatique est en position para par rapport à la fonction acide carboxylique, la 5 réaction (I) étant effectuée en présence de zéolithe de type HB ou HY dont le rapport Si/Al est de l'ordre de 15 à 20.

Le procédé selon l'invention sera avantageusement 10 conduit à une température de l'ordre de 200°C, l'hydrocarbure aromatique étant en excès, de préférence en quantité 1 à 3 fois molaire par rapport à l'acide carboxylique aromatique, dans un solvant organique anhydre, de préférence les hydrocarbures aromatiques 15 halogénés ou non, comme par exemple le toluène ou le chlorobenzène, le solvant pouvant également être constitué par un excès de l'hydrocarbure aromatique entrant dans la réaction, la réaction étant conduite en autoclave, sous pression d'un gaz inerte, ou dans un 20 réacteur de type continu sur un lit fixe de zéolithe.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples qui suivent. Ces exemples sont donnés pour illustrer l'invention sans toutefois la limiter dans 25 ses équivalents à la portée de l'homme de l'art.

PREPARATION IAcylation du toluène par l'acide para-chlorobenzoïque

5 Dans un autoclave de 100 ml, on introduit 50 ml de toluène, 0,25 g d'acide para-chlorobenzoïque et 0,5 g de zéolithe HB(20) préalablement calcinée à 400°C. Avant de chauffer le mélange, on effectue un balayage à l'azote pendant 15 minutes. On introduit ensuite de 10 l'azote jusqu'à obtenir une pression égale à  $2.10^5$  Pa et on chauffe le mélange réactionnel. L'agitation est mise en route lorsque la température atteint 200°C. Après 4 heures de réaction à cette température un prélèvement est analysé par chromatographie en phase 15 gazeuse. On obtient 84,4 % de (4-méthylphényl) (4-chlorophényl) méthanone.

Dans les mêmes conditions, en utilisant une zéolithe HB(15) préalablement calcinée à 500°C, on obtient 20 74,5 % de (4-méthylphényl) (4-chlorophényl) méthanone.

Dans les mêmes conditions, en utilisant une zéolithe HY(15) préalablement calcinée à 550°C, on obtient 73 % de (4-méthylphényl) (4-chlorophényl) méthanone.

25

Exemple comparatif :

Dans les mêmes conditions, en utilisant une zéolithe CeNaY (70 % de Ce ; Si/Al = 2,3) préalablement calcinée 30 à 500°C, on obtient 41 % de (4-méthylphényl) (4-chlorophényl) méthanone.

## PREPARATION II

## Acylation de l'anisole par l'acide para-chlorobenzoïque

5 Selon le mode opératoire décrit dans la préparation I,  
 au départ de 1 g d'acide para-chlorobenzoïque, 2 ml  
 d'anisole dans 50 ml de chlorobenzène, les réactifs  
 étant séchés sur tamis moléculaires, et en présence de  
 0,5 g de zéolithe H $\beta$ (20) préalablement calcinée à  
 10 550 °C, on obtient 49 % de (4-méthoxyphényl)  
 (4-chlorophényl) méthanone.

Dans les mêmes conditions, en utilisant une zéolithe HY(15) préalablement calcinée à 550°C, on obtient 83 % de (4-méthoxyphényl) (4-chlorophényl) méthanone.

Dans les mêmes conditions, en utilisant une zéolithe HY(20) préalablement calcinée à 550°C, on obtient 77 % de (4-méthoxyphényl) (4-chlorophényl) méthanone.

20

#### Exemple comparatif :

Dans les mêmes conditions, en utilisant une zéolithe CeNaY (70 % de Ce ; Si/Al = 2,3) préalablement calcinée à 550 °C, on obtient 9 % de (4-méthoxyphényl)(4-chlorophényl) méthanone.

### PREPARATION III

30

## Acylation de l'anisole par l'acide parabromobenzoïque.

Selon le mode opératoire décrit dans la préparation I au départ de 1 g d'acide parabromobenzoïque, 2 ml 35 d'anisole dans 50 ml de chlorobenzène, les réactifs étant séchés sur tamis moléculaires, et en présence de

0,5 g de zéolithe HY(20) préalablement calcinée à 550°C, on obtient 70 % de (4-méthoxyphényle) (4-bromophényle) méthanone.

5

#### PREPARATION IV

##### Acylation du thioanisole par l'acide parachlorobenzoïque.

10

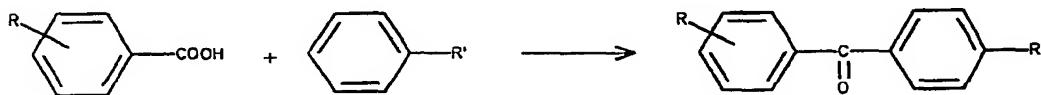
Selon le mode opératoire décrit dans la préparation I au départ de 1 g d'acide parachlorobenzoïque, 1 ml. de thioanisole dans 50 ml de chlorobenzène, les réactifs étant séchés sur tamis moléculaires, et en présence de 15 1 g de zéolithe HY(20) préalablement calcinée à 500°C, on obtient 75 % de (4-chlorophényle) (4-méthylthiophényle) méthanone.

Revendications

5 1) Procédé d'acylation sélective en position para d'hydrocarbures aromatiques de la série du benzène par des acides carboxyliques aromatiques de la série du benzène caractérisé en ce que la réaction est catalysée par une zéolithe de type HY ou Hß dont le rapport Si/Al 10 est supérieur à 10.

2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il répond à la réaction

15



20 dans laquelle

R représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe cyano et R' représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupe alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un groupe thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cette réaction étant conduite en présence de zéolithe de type HY ou Hß dont le rapport Si/Al est supérieur à 10.

30 3) Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le substituant R de l'acide carboxylique aromatique est en position para par rapport à la fonction acide carboxylique.

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le catalyseur est une zéolithe de type H<sub>3</sub> ou HY dont le rapport Si/Al est compris entre 10 et 25.

5

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température de l'ordre de 180°C à 250°C.

10 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la réaction est effectuée dans un solvant organique anhydre, sous pression d'un gaz inerte et à environ 200°C.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9011856  
FA 447215

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	FR-A-2 307 786 (KOPPERS CO., INC.) * Page 3, lignes 4-7, 11-19; page 4; revendications * ---	1-6
Y	APPLIED CATALYSIS, vol. 49, 1989, pages 109-123, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, NL; A. CORMA et al.: "Design of synthetic zeolites as catalysts in organic reactions. Acylation of anisole by acyl chlorides or carboxylic acids over acid zeolites" * En entier * ---	1-6
A	EP-A-0 334 096 (BAYER AG) * Page 5; revendications * -----	1-6
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 07 C 45/00 C 07 C 49/00
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
10-06-1991		BONNEVALLE E.I.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

